

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 804 689

②① N° d'enregistrement national : 00 01618

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : C 10 G 2/00, B 01 J 23/75 // (B 01 J 23/75, 21:12)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 08.02.00.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 10.08.01 Bulletin 01/32.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
— FR, ENI SPA — IT et AGIP PETROLI SPA — IT.

⑦② Inventeur(s) : ROY AUBERGER MAGALIE, COURT  
Y PHILIPPE, NORMAND LAURENT et ZENNARO  
ROBERTO.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ PROCÉDE DE SYNTHÈSE D'HYDROCARBURES EN PRÉSENCE D'UN CATALYSEUR COMPRENANT UN  
MÉTAL DU GROUPE VIII SUPPORTÉ SUR SILICE-ALUMINE.

⑤⑦ Procédé de synthèse d'hydrocarbures à partir d'un  
mélange comprenant du monoxyde de carbone et de l'hy-  
drogène en présence d'un catalyseur comprenant au moins  
un métal du groupe VIII supporté sur une silice-alumine pré-  
parée par coprécipitation et calcinée à une température  
comprise entre environ 500°C et environ 1200°C pendant au  
moins 6 heures, de manière à ce que ladite silice-alumine  
présente une surface spécifique inférieure à 260 m<sup>2</sup>/g. Ledit  
catalyseur est mis en oeuvre en lit fixe, ou en suspension  
dans une phase liquide dans un réacteur triphasique.

FR 2 804 689 - A1



La présente invention concerne un procédé de synthèse d'hydrocarbures à partir d'un mélange comprenant CO-(CO<sub>2</sub>)-H<sub>2</sub> (c'est à dire un mélange comprenant du monoxyde de carbone, de l'hydrogène et éventuellement du dioxyde de carbone, appelé gaz de synthèse). Ce procédé comprend la mise en œuvre d'un catalyseur comprenant au moins  
5 un métal du groupe VIII, de préférence le cobalt, supporté sur une silice-alumine, préparée par co-précipitation et calcinée à une température comprise entre environ 500°C et environ 1200°C pendant au moins 6 heures, de manière à présenter une surface spécifique inférieure à 260 m<sup>2</sup>/g.

## 10 ART ANTERIEUR

Il est connu de l'homme du métier que le gaz de synthèse peut être converti en hydrocarbures en présence de catalyseur contenant des métaux de transition. Cette conversion opérée à haute température et sous pression est connue dans la littérature sous  
15 le nom de synthèse Fischer-Tropsch. Ainsi des métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments tels que le fer, le ruthénium, le cobalt et le nickel catalysent la transformation de mélanges CO-(CO<sub>2</sub>)-H<sub>2</sub> (c'est-à-dire un mélange de monoxyde de carbone, d'hydrogène et éventuellement de dioxyde de carbone, appelé gaz de synthèse) en hydrocarbures liquides et/ou gazeux.

20 Différentes méthodes ont été décrites et développées dans l'art antérieur, qui sont destinées à améliorer la préparation de catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt supporté sur différents supports. Les plus utilisés étant l'alumine, la silice et le dioxyde de titane, parfois modifiés par des éléments additionnels.

25 Le brevet WO 99/39825 décrit l'utilisation d'un support comprenant une base de dioxyde de titane à laquelle est incorporée un liant constitué de silice et d'alumine. Les propriétés mécaniques du catalyseur ainsi obtenu sont améliorées en particulier pour une utilisation en réacteur triphasique, généralement appelé réacteur slurry. Le plus souvent ce réacteur est  
30 du type colonne à bulle, également appelé slurry bubble column selon la terminologie anglosaxonne.

Le brevet WO 99/42214 décrit l'addition d'un élément stabilisant au support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisé pour la préparation d'un catalyseur actif en synthèse Fischer-Tropsch.

Le stabilisant peut être choisi dans le groupe constitué par : Si, Zr, Cu, Zn, Mn, Ba, Co, Ni et/ou La. Il permet de diminuer sensiblement la solubilité du support dans des solutions aqueuses acides ou neutres.

5 Les catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt décrits dans l'invention précitée et mis en œuvre dans un réacteur triphasique peuvent conduire à des pertes excessives de catalyseur dans les cires paraffiniques produites, ceci par formation de fines submicroniques. Les pertes en catalyseur exprimées en cobalt peuvent atteindre 50 mg de cobalt par kilogrammes de cires.

10 Les brevets US 5169821 et US 5 397 806 décrivent l'inclusion de silicium, zirconium ou tantale dans un catalyseur à base de cobalt supporté sur  $\text{TiO}_2$  sous la forme d'anatase pour le stabiliser vis à vis de la régénération à haute température.

15 Le brevet WO 96/19289 décrit l'utilisation d'un catalyseur pour la conversion du gaz de synthèse en hydrocarbure à base de cobalt, ruthénium ou fer supporté sur un aluminosilicate cristallin mésoporeux ayant une structure poreuse bien particulière.

20 Le brevet US 4 497 903 décrit l'incorporation de cobalt dans les couches cristallines d'un aluminosilicate. Le catalyseur ainsi obtenu est actif pour la conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures liquides principalement constitués d'hydrocarbures branchés à fort indice d'octane.

25 Le brevet US 5 045 519 décrit un procédé de préparation de silice-alumine conduisant à un produit de haute pureté, stable thermiquement. La préparation est réalisée par hydrolyse d'un alcoxyde d'aluminium et addition simultanée ou successive d'acide orthosilicique préalablement purifié par échange ionique. Les silice-alumines obtenues sont utilisables comme support de catalyseur en désulfuration, en catalyse  $\text{DeNO}_x$ , en oxydation, en hydrocraquage, en hydrocraquage doux, en catalyse de post-traitement automobile, en isomérisation.

30 La présente invention concerne un procédé de synthèse d'hydrocarbures à partir d'un mélange comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, éventuellement du dioxyde de carbone, en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII, de préférence le cobalt, supporté sur une silice-alumine particulière décrite ci-après. Le  
35 catalyseur est de manière préférée utilisé en suspension dans une phase liquide dans un

réacteur triphasique de type autoclave parfaitement agité ou colonne à bulle (slurry bubble column). Il est également adapté à une utilisation en lit fixe.

5 Le demandeur a découvert que l'utilisation d'un support silice-alumine préparée par co-précipitation et calciné à une température élevée et pendant un temps suffisant pour favoriser les interactions entre l'alumine et la silice (liaisons Al-O-Si) permet après imprégnation d'au moins un métal du groupe VIII, de préférence le cobalt, d'obtenir un catalyseur particulièrement actif dans la procédé de synthèse d'hydrocarbures à partir d'un mélange comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène. Par ailleurs ledit  
10 catalyseur présente des propriétés mécaniques améliorées, notamment lorsqu'il est de préférence mis en œuvre en suspension dans une phase liquide dans un réacteur triphasique, ainsi qu'une meilleure résistance aux phénomènes d'attrition.

15 La silice-alumine utilisée dans le procédé selon l'invention est de préférence une silice-alumine homogène à l'échelle du micromètre et dans laquelle la teneur en impuretés anioniques (par exemple  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) et cationiques (par exemple  $\text{Na}^+$ ) est de préférence inférieure à 0,1% poids, de manière plus préférée inférieure à 0,05 % poids.

20 La silice-alumine utilisée dans le procédé selon l'invention est préparée par co-précipitation.

A titre d'exemple, le support silice-alumine utilisé dans le procédé selon l'invention peut être préparé par coprécipitation vraie en conditions opératoires stationnaires maîtrisées (pH, concentration, température, temps de séjour moyen) par réaction d'une solution basique contenant le silicium, par exemple sous forme de silicate de sodium,  
25 optionnellement de l'aluminium par exemple sous forme d'aluminate de sodium avec une solution acide contenant au moins un sel d'aluminium par exemple le sulfate d'aluminium.

Après coprécipitation, le support est obtenu par filtration et lavage, éventuellement lavage par une solution ammoniacale pour extraire par échange ionique le sodium résiduel,  
30 séchage avec mise en forme par exemple par atomisation puis calcination préférentiellement sous air en four rotatif et à température élevée, généralement comprise entre environ 500°C et environ 1200°C, pendant un temps suffisant pour favoriser la formation d'interactions entre l'alumine et la silice, généralement au moins 6 heures. Ces interactions conduisent en effet à une meilleure résistance mécanique du  
35 support et donc du catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention.

Une autre méthode de préparation de silice-alumine selon l'invention consiste à préparer à partir d'un silicate alcalin hydrosoluble une solution d'acide orthosilicique ( $H_2SiO_4$ ,  $H_2O$ ) décationisée par échange ionique puis à la mélanger avec un sel cationique d'aluminium en solution par exemple le nitrate et enfin à coprécipiter la solution obtenue par de  
5 l'ammoniaque dans des conditions opératoires contrôlées. Après filtration et lavage, séchage avec mise en forme puis calcination entre environ  $500^{\circ}C$  et environ  $1200^{\circ}C$  pendant au moins 6 heures, un support silice-alumine utilisable dans le procédé selon l'invention est obtenu.

10 Une méthode préférée issue de l'enseignement du brevet US 5 045 519 consiste à préparer comme ci-avant une solution décationisée d'acide orthosilicique puis à l'ajouter simultanément ou consécutivement au produit d'hydrolyse d'un alkoxyde d'aluminium comme par exemple le trihexanoate d'aluminium. Après une homogénéisation poussée de la suspension par agitation intense, ajustement éventuel par filtration de la teneur en  
15 matière sèche puis réhomogénéisation, le produit est séché avec mis en forme, puis calciné entre environ  $500^{\circ}C$  et environ  $1200^{\circ}C$  pendant au moins 6 heures.

Dans l'ensemble des méthodes de préparation précitées, il peut être éventuellement souhaitable d'ajouter, lors d'une étape quelconque de la préparation, une proportion  
20 mineure d'au moins un élément stabilisant choisi dans le groupe formé par le lanthane, le praséodyme, le néodyme. L'élément stabilisant est de préférence ajouté sous forme d'un sel soluble, par exemple un nitrate.

D'une façon préférée, un sel soluble d'au moins un élément stabilisant est ajouté dans la  
25 solution aqueuse de sel d'aluminium cationique ou encore, comme enseigné dans le brevet US 5 045 519 simultanément ou consécutivement à l'addition d'acide orthosilicique dans le produit d'hydrolyse d'au moins un alkoxyde d'aluminium.

Les supports de silice-alumine utilisés dans la présente invention contiennent de préférence  
30 entre 0,5 et 30 %poids de silice, de manière plus préférée entre de 1 à 20 %poids, de manière encore plus préférée entre 1,4 et 15 %poids de silice par rapport au produit anhydre.

Ils peuvent en outre contenir de 0,1 à 5 %poids, de préférence de 0,5 à 2 %poids d'au  
35 moins un oxyde  $M_2O_3$  d'au moins un métal M choisi dans le groupe formé par le lanthane, le praséodyme et le néodyme.

Le support est préférentiellement mis en forme sous la forme d'une poudre fine calibrée présentant une taille de grain inférieure à 800 microns ( $\mu\text{m}$ ), de préférence entre 10 et 500  $\mu\text{m}$ , de manière plus préférée entre 10 et 300  $\mu\text{m}$ , et de manière très préférée entre 20 et 150  $\mu\text{m}$ , pour une utilisation optimale en présence d'une phase liquide. L'étape unitaire de séchage avec mise en forme est réalisée de manière préférée par atomisation, qui permet d'obtenir des microbilles sensiblement sphériques de taille inférieure à environ 800  $\mu\text{m}$ .

Après séchage, le produit est calciné par exemple sous air et dans un four rotatif à une température comprise entre environ 500°C et environ 1200°C de préférence entre 550°C et 1200°C, de manière plus préférée entre 700°C et 1200°C, et de manière très préférée entre 800°C et 1100°C, et pendant un temps suffisant pour amener sa surface spécifique à moins de 260  $\text{m}^2/\text{g}$ , préférentiellement à moins de 220  $\text{m}^2/\text{g}$ , de manière plus préférée à une surface spécifique comprise entre 130 et 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , et de manière très préférée entre 130 et 190  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ladite étape de calcination dure généralement au moins 6 heures, de préférence au moins 10 heures, de manière préférée au moins 15 heures. Par exemple, ladite silice-alumine peut être calcinée pendant 12 heures à 1050°C.

Il est également possible de débiter la calcination à basse température, c'est-à-dire à une température comprise entre 350°C et 550°C pendant au moins 1 heure, de préférence au moins 3 heures, puis de l'achever à une température comprise entre environ 500°C et environ 1200°C.

Dans une autre mise en œuvre, le support est calciné dans un premier temps à 550°C pendant trois heures puis traité sous un mélange air /H<sub>2</sub>O à 800°C pendant 24 heures, afin d'obtenir la surface spécifique recherchée.

Dans une autre variante, le support se présente sous la forme de sphères ou d'extrudés de diamètre équivalent compris entre 2 et 10 mm, pour une mise en œuvre en lit fixe.

Les supports de catalyseur utilisables dans la présente invention présentent une homogénéité micronique (c'est-à-dire à l'échelle du micron), déterminée par microanalyse à la microsonde de Castaing, telle que le rapport atomique Si/Al mesurée localement dans plusieurs coupes de particules de support ne fluctue pas de plus de 20 % par rapport à la valeur moyenne.

D'une façon préférée, les supports conduisant aux catalyseurs utilisés dans l'invention présentent une homogénéité 'nanométrique', c'est-à-dire à l'échelle du nanomètre.

Une méthode qui peut être utilisée pour caractériser les supports et en particulier déterminer leur homogénéité, est la microscopie électronique par transmission (MET). Pour cela on utilise un microscope électronique (du type Jeol 2010 ou Philips Tecnai20F éventuellement avec balayage) équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) pour l'analyse des rayons X (par exemple un Tracor ou un Edax). Le détecteur EDS doit permettre la détection des éléments légers. L'association de ces deux outils, MET et EDS, permet de combiner l'imagerie et l'analyse chimique locale avec une bonne résolution spatiale.

Pour ce type d'analyse, les échantillons sont finement broyés à sec dans un mortier ; la poudre est ensuite incluse dans de la résine pour réaliser des coupes ultrafines d'épaisseur 70 nm (nanomètres) environ. Ces coupes sont recueillies sur des grilles de cuivre, recouvertes d'un film de carbone amorphe à trous, et servant de support. Elles sont ensuite introduites dans le microscope pour observation et analyse sous vide secondaire. En imagerie, on distingue alors aisément les zones d'échantillon des zones de résine. On procède ensuite à un certain nombre d'analyses, 10 au minimum, de préférence comprises entre 15 et 30, sur différentes zones de l'échantillon inclus. La taille du faisceau électronique pour l'analyse des zones (déterminant approximativement la taille des zones analysées) est de 50 nm de diamètre au maximum, et de préférence de 20 nm, de manière encore plus préférée 10, 5, 2 ou 1 nm de diamètre. En mode balayé, la zone analysée sera fonction de la taille de la zone balayée et non plus de la taille du faisceau généralement réduit.

Le traitement semi quantitatif des spectres X recueillis à l'aide du spectromètre EDS permet d'obtenir la concentration relative de Al et de Si (en % atomique) et le rapport Si/Al pour chacune des zones analysées. On peut alors calculer la moyenne  $\text{Si/Al}_m$  et l'écart type  $\sigma$  de cet ensemble de mesures.

La présente invention fait état de catalyseurs dont l'écart type  $\sigma$  relatif (par rapport à la valeur  $\text{Si/Al}_m$ ), est inférieur à 30%, de préférence 20% pour un rapport global Si/Al de préférence compris entre 0,1 et 10. Ce rapport global peut être mesuré par d'autres techniques couramment utilisées pour ce type d'analyse (fluorescence X par exemple).

Le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention est constitué d'au moins un élément du groupe VIII (élément choisi parmi les éléments des groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle classification périodique), supporté sur une silice-alumine présentant les caractéristiques décrites ci-avant, et préparée par coprécipitation.

L'élément du groupe VIII de la classification périodique est de préférence choisi parmi le fer, le cobalt et le ruthénium. De manière plus préférée, le métal du groupe VIII est le cobalt.

5 Une technique de préparation du catalyseur qui convient particulièrement pour la mise en œuvre de l'invention est l'imprégnation d'une solution aqueuse d'un précurseur du métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, de préférence le cobalt, par exemple une solution aqueuse de sels tels que les nitrates de cobalt. La teneur en poids par rapport au poids total de catalyseur en métal du groupe VIII est généralement comprise entre 0,1 et 50%, préférentiellement entre 1 et 30%.

10

Le catalyseur peut aussi contenir au moins un élément additionnel, par exemple un promoteur d'activité, tel que par exemple au moins un élément choisi dans le groupe constitué par le ruthénium, le molybdène et le tantale ou des promoteurs de réductibilité tels que par exemple le platine, le palladium ou le ruthénium. La teneur en poids d'un élément additionnel par rapport au poids total de catalyseur est généralement comprise entre 0,01 et 5%. Ces éléments additionnels sont de préférence introduits en même temps que le métal du groupe VIII ou, selon une autre variante préférée, dans au moins une étape ultérieure.

20

Dans un mode particulier de réalisation de l'invention, le catalyseur contient à la fois du cobalt et du ruthénium. Dans un autre mode particulier de réalisation de l'invention le catalyseur contient du cobalt et du tantale.

25

La catalyseur selon l'invention, présente une résistance mécanique améliorée par rapport à un catalyseur comprenant un support constitué uniquement d'alumine ou de silice, ou de dioxyde de titane.

La mesure de la résistance mécanique du catalyseur selon l'invention peut être réalisée par mesure de l'évolution de la taille des particules à l'issue d'une durée de test déterminée lors d'une mise en œuvre en réacteur triphasique.

30

Les catalyseurs ainsi préparés conduisent à des performances particulièrement stables en synthèse Fischer-Tropsch et à la conversion du gaz de synthèse en un mélange d'hydrocarbures linéaires et saturés contenant au moins 50% poids d'hydrocarbures C5+ et moins de 20% de méthane par rapport à l'ensemble des hydrocarbures formés.

35

Les conditions de mise en œuvre desdits catalyseurs pour la synthèse d'hydrocarbures sont habituellement les suivantes :



Le catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII imprégné sur le support silice alumine précédemment décrit est séché puis calciné. Le catalyseur est ensuite pré-réduit par au moins un composé réducteur, par exemple choisi dans le groupe constitué par l'hydrogène, le monoxyde de carbone et l'acide formique, éventuellement mélangé avec un gaz inerte, l'azote par exemple, dans un rapport molaire composé réducteur/(composé réducteur + gaz inerte) compris entre 0,001 :1 à 1 :1.

La réduction peut être menée en phase gazeuse à une température comprise entre 100°C et 600°C, de préférence entre 150°C et 400°C, et une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa et à une vitesse volumétrique horaire comprise entre 100 et 40 000 volumes de mélange par volume de catalyseur et par heure.

Cette réduction peut également être menée en phase liquide, dans les mêmes conditions opératoires qu'en phase gazeuse, le catalyseur est alors mis en suspension dans une phase liquide inerte (également appelée solvant), par exemple une coupe paraffinique comprenant au moins un hydrocarbure ayant au moins 5, de préférence au moins 10 atomes de carbone par molécule.

Lorsque le catalyseur est mis en œuvre dans un réacteur triphasique, il sera avantageux d'utiliser de préférence le même solvant inerte que celui utilisé pendant la réaction. De manière très préférée, on utilisera donc une coupe paraffinique issue de la synthèse Fischer-Tropsch, par exemple une coupe kérosène ou gasoil. De manière préférée, cette réduction sera menée in-situ, c'est-à-dire dans le réacteur qui est ensuite utilisé pour réaliser la synthèse Fischer-Tropsch.

La réduction du catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention peut également être menée ex-situ ou « hors site », c'est à dire en dehors du réacteur de synthèse Fischer-Tropsch, voire en dehors du site industriel de mise en œuvre du procédé. La réduction pourra ainsi être éventuellement mise en œuvre dans une société habilitée à opérer des traitements « hors site » de catalyseurs.

Dans un tel cas, le catalyseur sera réduit dans les conditions opératoires décrites ci-avant. Après réduction et refroidissement à moins de 100°C du catalyseur réduit, ledit catalyseur est préférentiellement mélangé, à raison de 10% à 80% poids, avec des cires paraffiniques solides à température ambiante et préchauffées afin de rendre ces cires liquides. De manière préférée, on utilise des cires paraffiniques issues d'une synthèse Fischer-Tropsch. Après

mélange, la suspension obtenue est coagulée en gouttes par projection sur un tapis porteur, suivie d'un refroidissement. Le produit obtenu est sous forme de grains présentant un diamètre équivalent (diamètre de la sphère de volume équivalent) compris entre environ 5 et environ 20 mm de diamètre. Ces grains de catalyseur peuvent être chargés directement dans le réacteur Fischer-Tropsch.

La conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures est ensuite opérée sous une pression totale habituellement comprise entre 0,1 et 15 MPa et de préférence entre 1 et 10 MPa, la température est généralement comprise entre 150 et 350°C et de préférence entre 170 et 300°C. La vitesse volumétrique horaire est habituellement comprise entre 100 et 20000 volumes de gaz de synthèse par volume de catalyseur et par heure ( $\text{h}^{-1}$ ) et de préférence entre 200 et 10000  $\text{h}^{-1}$ , de manière plus préférée entre 400 et 5000  $\text{h}^{-1}$ , et le rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  dans le gaz de synthèse est habituellement compris entre 1:2 et 5:1, de préférence entre 1,2:1 et 2,5:1.

Le catalyseur peut-être utilisé sous la forme d'une poudre fine calibrée présentant une taille de grain inférieure à 800 microns ( $\mu\text{m}$ ), de préférence entre 10 et 500  $\mu\text{m}$ , de manière plus préférée entre 10 et 300  $\mu\text{m}$ , et de manière très préférée entre 20 et 150  $\mu\text{m}$ , de manière encore plus préférée entre 20 et 120  $\mu\text{m}$ , lorsqu'il est mis en œuvre en suspension dans une phase liquide. Il peut également être utilisé sous la forme de particules de diamètre équivalent compris entre 2 et 10 mm environ, de préférence compris entre 3 et 8 mm, lorsqu'il est mis en œuvre en lit fixe.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre avec ledit catalyseur disposé en lit fixe. Dans un tel procédé, la réaction a lieu en phase gazeuse. Le catalyseur décrit précédemment présente une résistance mécanique suffisamment élevée peut être manipulé et chargé dans un tel réacteur sans risque de désagrégation. Le procédé selon l'invention peut également, de préférence être mis en œuvre au moyen d'un réacteur triphasique dans lequel le catalyseur est mis en suspension dans une phase liquide inerte (solvant). Par exemple, un réacteur parfaitement agité tel qu'un autoclave ou un réacteur triphasique de type colonne à bulle (également appelé slurry bubble column).

En effet, le catalyseur est avantageusement employé dans un réacteur triphasique, de préférence de type colonne à bulles, car ce type de mise en œuvre permet :

- une utilisation optimale des performances du catalyseur (activité et sélectivité), par limitation des phénomènes diffusionnels intra-granulaires.

- une limitation très importante des effets thermiques dans le grain de catalyseur, qui est entouré d'une phase liquide

Ce type de mise en œuvre impose une séparation du catalyseur et des produits de réaction.

Dans ces conditions, le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention présente des propriétés mécaniques améliorées, ce qui conduit à une séparation du catalyseur et des produits optimale, et une durée de vie augmentée. Ledit catalyseur présente en particulier une résistance à l'attrition améliorée, d'où une diminution très significative de la quantité de fines formée lors d'une mise en œuvre en réacteur triphasique. Une explication possible de cette amélioration est la présence d'interactions plus importantes et plus nombreuses entre l'alumine et la silice dans le support silice-alumine préparé par coprécipitation.

En résumé, l'invention concerne un procédé de synthèse d'hydrocarbures à partir d'un mélange comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII supporté sur une silice-alumine préparée par coprécipitation et calcinée à une température comprise entre environ 500°C et environ 1200°C pendant au moins 6 heures, de manière à ce que ladite silice alumine présente une surface spécifique inférieure à 260 m<sup>2</sup>/g.

Selon un mode préféré, la silice-alumine est calcinée à une température comprise entre 700°C et 1200°C pendant au moins 10 heures. Selon un autre mode préféré, la silice-alumine est tout d'abord calcinée à une température comprise entre environ 350°C et environ 550°C pendant au moins 1 heure, puis à une température comprise entre environ 500°C et environ 1200°C pendant au moins 6 heures.

De préférence, la silice-alumine est homogène à l'échelle du micromètre, et de manière plus préférée, la teneur en impuretés anioniques et cationiques est inférieure à 0,1 % poids.

De préférence, la silice-alumine contient entre 0,5 % et 30 % poids de silice par rapport au produit anhydre, et la teneur en métal du groupe VIII est comprise entre 0,1 et 50 % poids.

Le métal du groupe VIII est de préférence le cobalt.

Le catalyseur du procédé selon l'invention peut éventuellement contenir en outre au moins un élément additionnel choisi dans le groupe constitué par: le ruthénium, le molybdène, le tantale, le platine, le palladium. Il peut également contenir en outre de 0,1 à 5 % poids d'au moins un oxyde M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'au moins un métal M choisi dans le groupe constitué par le lanthane, le praséodyme et le néodyme.

De manière préférée, le catalyseur est mis en œuvre en suspension dans une phase liquide, dans un réacteur triphasique, généralement sous la forme d'une poudre présentant une taille de grain inférieure à 800 microns. Ledit catalyseur peut toutefois être mis en œuvre en lit fixe sous la forme de particules de diamètre équivalent compris entre 2 et 10 mm.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

**Exemple 1 (selon l'invention) : catalyseur A**

- 10 Un catalyseur A, Co/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est préparé par imprégnation de nitrate de cobalt sur une poudre silice-alumine. La silice-alumine est préalablement préparée par co-précipitation de silicate de sodium, aluminat de sodium, sulfate d'aluminium et acide sulfurique de manière à obtenir une composition finale égale à SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5/95, et une surface spécifique de 220 m<sup>2</sup>/g après calcination pendant 6 heures à 600 °C. La suspension obtenue est atomisée
- 15 et le support ainsi obtenu se présente sous forme de poudre de granulométrie comprise entre 20 et 150 microns.

Le catalyseur issu de l'imprégnation est séché et calciné à 400°C pendant 2 heures.

La teneur en cobalt métallique est de 13 % poids.

20 **Exemple 2 (selon l'invention) : catalyseur B**

Un catalyseur B, Co/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est préparé par imprégnation de nitrate de cobalt sur une silice-alumine préparée par coprécipitation d'un mélange d'acide silicique H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> et de nitrate d'aluminium, auquel est ajouté de l'ammoniaque.

- 25 La composition de la silice-alumine après calcination à 700°C pendant 6 heures est égale à SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10/95 et sa surface spécifique est égale à 170 m<sup>2</sup>/g.

Le catalyseur issu de l'imprégnation est séché et calciné à 400°C pendant 2 heures.

La teneur en cobalt métallique est égale à 12,5% poids.

30 **Exemple 3 (selon l'invention) : Catalyseur C**

Un catalyseur C, Co/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est préparé par imprégnation de nitrate de cobalt sur une silice-alumine de type siralox 5 (commercialisé par la société Condea) préparé par addition d'acide silicique à un alcoxyde d'aluminium hydrolysé. Le support ainsi obtenu est calciné à 1000°C pendant 12 h, sa surface spécifique est de 150 m<sup>2</sup>/g et la teneur en poids de SiO<sub>2</sub>

- 35 égale à 5 %.

Le catalyseur issu de l'imprégnation est séché et calciné à 400°C pendant 2 heures.

La teneur en cobalt métallique est égale à 12,5% poids.

**Exemple 4 (selon l'invention) : catalyseur D**

- Un catalyseur D est préparé de la même façon que le catalyseur C, du nitrate de Lanthane est ajouté en même temps que l'acide silicique de manière à obtenir un catalyseur contenant 12 % poids de cobalt sur un support constitué par 2 % poids d'oxyde de lanthane, 5 % poids de silice et 93 % poids d'alumine. Sa surface spécifique est de 145 m<sup>2</sup>/g après calcination pendant 2 heures à 400 °C.

10 **Exemple 5 (comparatif) : catalyseur E**

Un catalyseur E, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est préparé par imprégnation de nitrate de cobalt sur une poudre d'alumine Puralox Scca 5-170 de surface spécifique égale à 180 m<sup>2</sup>/g. Ce support se présente sous forme de poudre de granulométrie comprise entre 20 et 150 microns. Le catalyseur issu de l'imprégnation est séché et calciné à 400°C pendant 2 heures.

- 15 La teneur finale en cobalt est de 12,5 % poids.

**Exemple 6 (comparatif) : catalyseur F**

Un catalyseur F est préparé au moyen des étapes successives suivantes :

- 1- imprégnation de TEOS (tétraéthoxysilane) sur un poudre d'alumine puralox scca 5-170 de surface spécifique égale à 180 m<sup>2</sup>/g ; selon la méthode décrite par B. BEGUIN, E. GARBOWSKI et M. PRIMET dans « Journal of Catalysis », page 595, volume 127, 1991,  
2- calcination à 500°C pendant 2 heures,  
3- imprégnation de nitrate de cobalt, séchage et calcination à 400°C pendant 2 heures.

- 25 Le catalyseur F contient 13 % poids de cobalt et 3 % poids de silice sur un support constitué d'alumine.

**Exemple 7 (comparatif) : catalyseur G**

- Un catalyseur G, Co/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est préparé par imprégnation de nitrate de cobalt sur une poudre silice-alumine.

La silice-alumine est préparée par addition d'acide silicique à un gel d'alumine lui-même obtenu par hydrolyse d'un alcoxyde d'aluminium.

Le support obtenu est calciné à 500°C pendant 4 heures, sa surface spécifique est de 410 m<sup>2</sup>/g et il comprend 20 % poids de silice et 80 % poids d'alumine.

- 35 Le catalyseur obtenu après imprégnation du nitrate de cobalt est séché puis calciné à 400°C pendant 2 heures.

La teneur en cobalt du catalyseur est de 13 % poids.

### **Exemple 8 : Tests catalytiques en réacteur à lit fixe**

Les catalyseurs A à F dont les préparations sont décrites dans les exemples 1 à 6 sont testés en lit fixe phase gazeuse dans une unité fonctionnant en continu et opérant sur 20 cm<sup>3</sup> de catalyseur. Les catalyseurs sont préalablement réduits in situ à 350°C pendant 12 heures sous un mélange d'hydrogène et d'azote contenant 30% d'hydrogène, puis pendant 12 heures sous hydrogène pur.

Les conditions de test des catalyseurs sont les suivantes :

- T°C = 220°C,
- Pression = 2MPa
- vitesse volumique horaire (VVH) = 1500 h<sup>-1</sup>
- rapport molaire H<sub>2</sub>/CO = 2/1

**TABLEAU 1 : Conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures**

Catalyseur	Conv CO (%vol après 100h)	Distribution des produits formés (% poids)	
		C1	C5+
A (invention)	65	12	77
B (invention)	65	13	75
C (invention)	62	10	76
D (invention)	62	9	79
E(comparatif)	68	16	54
F(comparatif)	68	21	64,5

Les résultats du tableau 1 montrent que le procédé selon l'invention en présence d'un catalyseur A, B ou C supporté sur silice-alumine amorphe présente une sélectivité en produit lourds améliorée, pour une conversion sensiblement équivalente.

### **Exemple 9 : Tests catalytiques en réacteur triphasique**

Les catalyseurs A à G décrits dans les exemples 1 à 8 ci-dessus sont testés dans un réacteur triphasique, parfaitement agité, fonctionnant en continu et opérant avec une concentration de 10% (mol) de catalyseur en suspension.

Les conditions de test sont les suivantes :

- $T^{\circ}\text{C} = 230^{\circ}\text{C}$ ,
- Pression = 2 MPa
- vitesse volumique horaire (VVH) =  $1000 \text{ h}^{-1}$
- rapport molaire  $\text{H}_2/\text{CO} = 2/1$ .

5

**TABLEAU 2 : Conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures**

Catalyseur	Conv CO (%vol après 100h)	Distribution des produits formés (% poids)	
		C1	C5+
A (invention)	55	9	78
B (invention)	55	10	77
C (invention)	53	9	77
D (invention)	53	8	77
E(comparatif)	50	11	64
F(comparatif)	49	12	66
G (comparatif)	50	15	63

Les résultats du tableau 2 montrent que les catalyseurs selon l'invention (A à D) présentent une conversion et une sélectivité en produit lourd améliorées par rapport aux catalyseurs comparatifs E, F et G.

10

Après 500 heures de test, la résistance mécanique des catalyseurs A à F a été évaluée par mesure de la granulométrie des catalyseurs obtenus après séparation des produits de réaction. Le tableau 3 ci-dessous donne le % de particules de catalyseur présentant une taille inférieures à 20 microns formées lors des test des catalyseurs A à G.

15

TABLEAU 3 : Résistance à l'attrition

Catalyseur	% particules inférieures à 20 microns
A (invention)	5
B (invention)	3
C(invention)	4
D(invention)	4
E (comparatif)	10
F(comparatif)	9
G (comparatif)	9

Les catalyseurs utilisés dans le procédé selon l'invention (A à D) présentent une résistance mécanique nettement supérieure par rapport aux catalyseurs E, F et G.

5

**Exemple 10 :**

Les catalyseurs A et E décrits dans les exemples 1 et 5 ci-avant sont mis en œuvre dans un appareillage comprenant (schéma figure 1) :

- une colonne à bulles de diamètre interne 50 mm et hauteur 1500 mm,
- une tubulure d'admission du gaz de synthèse, en bas de colonne,
- une tubulure de soutirage de la suspension , au dessus du niveau liquide,
- une tubulure de réinjection de la suspension, en bas de colonne,
- une boucle de circulation, comprenant un dégazeur, un décanteur, et une pompe.

10

- 15 Le catalyseur A , introduit dans la colonne à raison de 500 g dans 1,5 l de paraffine n - C18 est utilisé dans les conditions suivantes :

débit de charge : 1 m<sup>3</sup>/h mélange CO : H<sub>2</sub> (rapport molaire 1 :2)

T = 220°C

P= 2MPa.

20

La conversion du CO est de 72%, la sélectivité en C<sub>5</sub>+ de 77% poids. Le catalyseur est séparé des produits au moyen du décanteur, la teneur en catalyseur dans le liquide est de moins de 250 ppm poids, soit environ 33 ppm de cobalt, ce qui ne nécessite qu'une filtration très simple, sans obligation de recycler les très faibles quantités de catalyseur filtrées vers le

25 réacteur.



Le catalyseur E, mis en oeuvre dans les mêmes conditions que A, conduit à une conversion de CO de 65 %, et une sélectivité en C5+ de 76 %. La décantation dans le même appareil laisse 0,15 % poids de catalyseur dans le liquide, soit environ 180 ppm de cobalt, ce qui nécessite une filtration ultérieure plus complexe et un recyclage du catalyseur séparé au réacteur.

5

Le procédé selon l'invention mis en œuvre avec le catalyseur A conduit donc à des performances améliorées et une séparation plus aisée du catalyseur par rapport au catalyseur E, sans perte importante de cobalt.

10

## REVENDICATIONS

1. Procédé de synthèse d'hydrocarbures à partir d'un mélange comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII supporté sur une silice-alumine préparée par coprécipitation et  
5      calcinée à une température comprise entre environ 500°C et environ 1200°C pendant au moins 6 heures, de manière à ce que ladite silice alumine présente une surface spécifique inférieure à 260 m<sup>2</sup>/g.
- 10    2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la silice-alumine est calcinée à une température comprise entre 700°C et 1200°C pendant au moins 10 heures.
3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la silice-alumine est tout d'abord calcinée à une température comprise entre 350°C et 550°C pendant au moins 1 heure, puis à  
15      une température comprise entre environ 500°C et environ 1200°C pendant au moins 6 heures.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel la silice-alumine est homogène à l'échelle du nanomètre.
- 20    5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel la teneur en impuretés anioniques et cationiques est inférieure à 0,1 % poids.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel la silice-alumine  
25      contient entre 0,5 % et 30 % poids de silice par rapport au produit anhydre.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel la teneur en métal du groupe VIII est comprise entre 0,1 et 50 % poids.
- 30    8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le métal du groupe VIII est le cobalt.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel le catalyseur contient au moins un élément additionnel choisi dans le groupe constitué par: le  
35      ruthénium, le molybdène, le tantale, le platine, le palladium.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel le catalyseur contient en outre 0,1 à 5 %poids d'au moins un oxyde  $M_2O_3$  d'au moins un métal M choisi dans le groupe constitué par le lanthane, le praséodyme et le néodyme.
- 5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel le catalyseur est mis en œuvre en suspension dans une phase liquide, dans un réacteur triphasique.
12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel ledit catalyseur est sous la forme d'une poudre présentant une taille de grain inférieure à 800 microns.
- 10 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel le catalyseur est mis en œuvre en lit fixe, sous la forme de particules de diamètre équivalent compris entre 2 et 10 mm.

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 4 594 468 A (MINDERHOUD JOHANNES K ET AL) 10 juin 1986 (1986-06-10) * revendication 1 * * exemple 1 *	1,7,8	C10G2/00 B01J23/75 B01J21/12
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</b>  C10G C07C B01J
		Date d'achèvement de la recherche <b>30 octobre 2000</b>	Examineur <b>De Herdt, O</b>
<b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			